

### REMARKS

Favorable reconsideration of this application, as presently amended and in light of the following discussion, is respectfully requested.

Claims 1-3 and 6-11 are currently pending. Claims 4 and 5 have been canceled without prejudice or disclaimer; and Claim 1 has been amended by the present amendment. The changes to the claims are supported by the originally filed specification and do not add new matter.<sup>1</sup>

In the outstanding Office Action, the Title was objected to as not being descriptive of the invention; Claims 1, 2, 6, 7, 10, and 11 were rejected under 35 U.S.C. §102(b) as being anticipated by non-patent literature document “High-efficiency white phosphorescent organic light emitting devices with greenish-blue and red emitting layers” to Tokito et al. (hereinafter, “Tokito”); Claims 8 and 9 were rejected under 35 U.S.C. §103(a) as being unpatentable over Tokito; and Claims 3, 4, and 5 were rejected under 35 U.S.C. §103(a) as being unpatentable over Tokito and non-patent literature document “White organic light-emitting diodes from both hole an electron transport layers” to Zuzang et al. (hereinafter, “Zuzang”).

Regarding the objection to the Title, a new Title has been provided herewith. Accordingly, the objection to the Title has been overcome.

Claim 1 as clarified is directed to an organic electroluminescent device, and recites in part:

a difference in affinity level between the hole barrier layer and the first emitting layer is 0.2 eV or less; and

a difference in affinity level between the hole barrier layer and the second emitting layer is 0.2 eV or less.

Thus, Claim 1 recites in combination the features that were originally claimed separately in Claims 4 and 5 that a difference in affinity level between the hole barrier layer

---

<sup>1</sup> See, e.g., paragraph [0020] of Applicants’ specification, and original Claims 4 and 5.

and the first emitting layer is **0.2 eV or less**, and that a difference in affinity level between the hole barrier layer and the second emitting layer is **0.2 eV or less**.

The Office Action acknowledges that Tokito fails to disclose that “a difference in affinity level between the hole barrier layer and the first emitting layer is 0.2 eV or less.”<sup>2</sup> Rather, the Office Action relies on Zuzang for such teachings. Further, the Office Action asserts that it would have been obvious to a person of ordinary skill in the art to use a hole blocking layer (PBD), used in Zuzang because PBD is a good hole blocking material, instead of the hole blocking material used in Tokito to obtain the claimed difference in affinity level between the hole barrier layer and the first emitting layer being 0.2 eV or less.<sup>3</sup>

Zuzang describes that a hole blocking layer PBD is used between emission layers SA (i.e., a first emitting layer) and Alq3 (i.e., a second emitting layer).<sup>4</sup> Further, Zuzang describes that PBD is used as the hole blocking layer because of good hole blocking effect of PBD.<sup>5</sup> However, there is no discussion and therefore no disclosure in Zuzang regarding affinity levels of the PBD, the SA, or the Alq3 layers. Therefore, Zuzang does not disclose or suggest that a difference in affinity levels between the PBD layer and the SA layer is 0.2 eV or less.

Further, as described in Table 1 of Applicants’ specification, the affinity level of PBD is known to be **2.9 eV**. Also, the affinity level of the CDBP layer, which is used as the emission layers in Tokito, is known to be **2.5 eV**, as described in the attached non-patent literature document “Konica Minolta Technology Report Vol. 1 (2004).”<sup>6</sup>

Therefore, as asserted by the Office Action, if the hole blocking layer PBD described in Zuzang is used as the hole blocking layer between the CDBP emission layers described in

---

<sup>2</sup> See Office Action dated February 5, 2009, pages 5 and 6.

<sup>3</sup> Id.

<sup>4</sup> See Zuzang, Fig. 1 and the description thereof.

<sup>5</sup> Id. at section 3.5.

<sup>6</sup> See, e.g., Figs. 1 and 8 of non-patent literature document “Konica Minolta Technology Report Vol. 1 (2004).

Tokito, then the difference in the affinity level between the hole barrier layer (PBD) and the first emitting layer (CDBP) would be given by:

$$| (\text{Affinity level of CDBP}) - (\text{Affinity level of PBD}) | = | (2.5) - (2.9) | = \mathbf{0.4 \text{ eV}}.$$

Therefore, the difference in the affinity level between Zuzang's hole barrier layer (PBD) and Tokito's first emitting layer (CDBP) is **greater** than 0.2 eV.

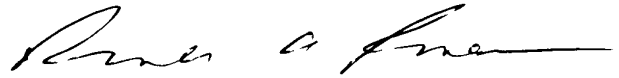
Thus, no matter how the teachings of Tokito and Zuzang are combined, the combination does not teach or suggest that a difference in affinity level between the hole barrier layer and the first emitting layer is 0.2 eV or less, as recited in Claim 1. In addition, based on analogous reasons as discussed above, any combination of Tokito and Zuzang does not teach or suggest that a difference in affinity level between the hole barrier layer and the second emitting layer is 0.2 eV or less.

Accordingly, it is respectfully submitted that independent Claim 1 patentably defines over any combination of Tokito and Zuzang. In addition, for the reasons discussed above regarding the patentability of independent Claim 1 over Tokito and Zuzang, it is respectfully submitted that dependent Claims 2, 3, and 6-11, which directly depend from independent Claim 1, also patentably define over Tokito and Zuzang.

Consequently, in view of the present amendment and in light of the above discussion, the outstanding grounds for rejection are believed to have been overcome. The application as amended herewith is believed to be in condition for formal allowance. An early and favorable action to that effect is respectfully requested.

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



---

Gregory J. Maier  
Attorney of Record  
Registration No. 25,599

Customer Number

**22850**

Tel: (703) 413-3000  
Fax: (703) 413 -2220  
(OSMMN 08/07)

Ronald A. Rudder, Ph.D.  
Registration No. 45,618

Attachment: Konica Minolta Technology Report Vol. 1 (2004)

# 青色りん光 EL 素子用発光ホスト開発

The Development of Emission Layer Host Materials for Blue Phosphorescence Electroluminescence Devices

碩 望 善 章\*  
Suzuri, Yoshiyuki

楠 田 則 子\*  
Ueda, Noriko

北 弘 志\*  
Kita, Hiroshi

## 要旨

りん光発光型有機ELは原理的に従来の蛍光発光型有機ELに対し4倍の高効率化が可能であるが、青色においては未だ効率が低く、今後改善すべき問題点の一つである。我々はその低効率の原因が発光層を形成するホスト材料の励起3重項エネルギーにあると推測し、効果的に励起3重項エネルギーを増大させたカルバゾール誘導体を新規に合成し改良を試みたところ2倍近い高効率化が達成できることが分かった。このことはりん光スペクトル、過渡発光減衰による解析から発光ドーパント上に励起子が閉じこめられた結果であることと示唆された。またこの新規化合物は青色だけでなく、緑色、赤色にも幅広く使用できることも確認した。

## Abstract

In theory, a phosphorescent electroluminescence (EL) device has four times the efficiency of a fluorescent EL device. In practice, however, blue phosphorescent EL devices have displayed low luminescence efficiency. We surmised that this low luminescence efficiency was caused by low triplet energy of the host material in the emission layer. In response, we synthesized new carbazole derivatives with high triplet energy and analyzed their physical properties. The performance of devices using these materials obtained twice the luminescence efficiency of conventional blue phosphorescent EL devices. Observation of phosphorescence spectra and transient photoluminescence decay suggested that this high efficiency was due to the localization of excitons on the phosphorescence dopant. Moreover, it appears that the new compounds can be used broadly, not only in blue phosphorescent EL devices but in green and red phosphorescent EL devices as well.

## 1 はじめに

有機EL (electroluminescence) は100~200nmほどの有機薄膜を電極で挟み、電界をかけることで薄膜からの発光が得られる発光デバイスであるが、省電力、軽量、

フレキシブル、高速応答であるため、将来の電子ディスプレイとして有望視されている。その発光メカニズムは化合物半導体を用いるLEDと非常に似ており、両電極から注入されるホール（正孔）とエレクトロン（電子）の再結合により生成される励起分子が基底状態に失活する際に放出される光を、「発光」として取り出すことができる。再結合により生成する励起分子は励起1重項と励起3重項の2種類得られるが、励起1重項からの発光を蛍光、励起3重項からの発光をりん光と呼ぶ。

原理的に励起1重項と励起3重項の生成確率は1:3であり、励起3重項からの発光であるりん光の利用が望まれてきた。しかし、りん光が室温で発光するケースは非常に稀であるため、蛍光発光型有機ELが主な研究開発の対象であった。実際、カーオーディオ、携帯電話等のサブディスプレイに実用化されているのは全て蛍光発光型である。

一方、1999年米プリンストン大のForrestらにより、りん光発光化合物であるイリジウム錯体を発光ドーパントに、カルバゾール誘導体であるCBPを発光ホストに用いた、室温下で発光するりん光発光有機EL素子（以降「りん光素子」と略す）が発表され、その発光効率は従来の蛍光素子の理論限界を大きく超えることが報告された<sup>1)</sup>。

特に青色りん光素子においては、注入する電子数と発光する光子数から計算される外部量子効率<sup>2)</sup>が蛍光素子の約4倍の20%という効率が達成されている<sup>3) 4)</sup>。これは光の取り出し確率が概ね20%であることから内部の量子効率はほぼ100%に近いことも同時に示唆される結果である。また、赤色りん光素子においても赤色用に開発されたイリジウム錯体の使用により、外部量子効率が10%近い高効率素子が発表されている<sup>5)</sup>。

これに対し、青色りん光素子では外部量子効率6%程度に留まっており、緑色、赤色に比して非常に低効率である。低効率の理由として発光ホストとして用いられるCBPの励起3重項エネルギーが青色りん光性ドーパントFIr(pic)のそれに対し低いことと報告もあり、これを改善するためには新しいコンセプトの発光ホストが必要であった<sup>6)</sup>。

そこで我々はこのような課題を克服すべく、CBPをベースとしてより高い励起3重項エネルギーを有する発光ホストを新たに合成し、それを用いることで青色りん光素子の高効率化を検討した。

\*コニカミノルタテクノロジーセンター 開発部  
材料技術研究所 先端材料開発室

原理上、青色発光に適合する発光ホストはより長波長の緑色及び赤色にも用いることができるはずであるため、その妥当性についても検討したので併せて報告する。

## 2 実験

発光ホストとして知られるCBPを基にFig. 1に示すカルバゾール誘導体化合物1～3を合成した。合成は常法に従い、カラムクロマトグラフィーによる精製後、昇華精製を施した。

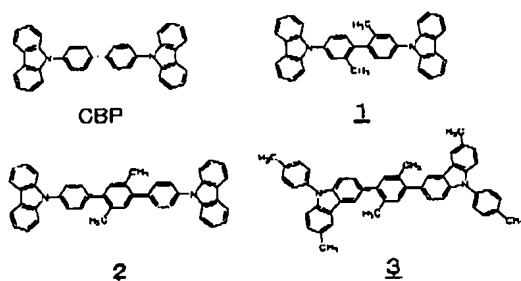


Fig.1 Molecular structure of carbazole derivatives

作製した有機EL素子の構成をFig. 2に示す。素子はITO上に有機層および陰極を真空蒸着して作製した。正孔輸送層に $\alpha$ -NPD、正孔が流れ出ることを妨げる正孔阻止層にBCP、電子輸送層にAlq3、電子注入層にLiF、陰極としてAlを用いた。

素子の発光を担うリン光発光ドーパントとして、3種のイリジウム錯体を用いた (FIr(pic): 青、Ir(ppy)<sub>3</sub>: 緑、bipIr(acac): 赤)。

また発光層はFig. 1に示す4種の発光ホスト材料を前記ドーパントと共に蒸着して作製した (ドーパント濃度6 wt%)。

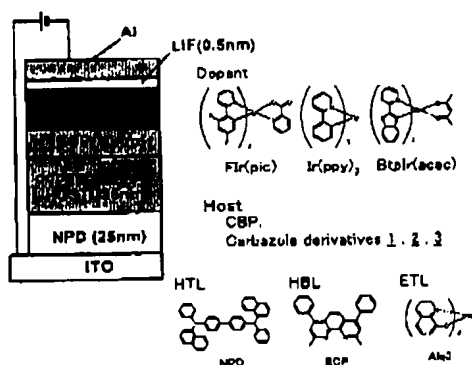


Fig.2 The EL device structure. Also shown are the molecular structures of dopants, NPD, BCP and Alq3

## 3 結果

### 3.1 青色りん光発光素子

青色りん光ドーパントとしてFIr(pic)、ホストとして化合物1～3及びCBPを用いた結果をTable 1に示す。

Table 1 The characteristics of the Blue phosphorescence EL devices at 2.5mA/cm<sup>2</sup>

	$\eta_{ex}$ / %	Applied Voltage / V	Power efficiency / lm/W
CBP	3.9	7.5	3.7
1	7.3	8.8	6.3
2	6.5	8.9	5.2
3	3.2	6.0	3.6

比較物質であるCBPに比して、化合物1、2では非常に高効率な発光を示した。特に化合物1では外部量子効率( $\eta_{ex}$ ) 7.3%、化合物2では6.5%であった。後述するが、高効率化の要因は発光ホストの高い励起3重項エネルギーに起因すると推測している。

また、ここでは詳細は割愛するが、更に素子構成を最適化することにより、外部量子効率10%以上の高効率発光素子も化合物1を用いることで達成されている<sup>2)</sup>。

### 3.2 緑色りん光発光素子

緑色りん光ドーパントとしてIr(ppy)<sub>3</sub>、ホストとして化合物1～3及びCBPを用いた結果をTable 2に示す。

Table 2 The characteristics of the Green phosphorescence EL devices at 2.5mA/cm<sup>2</sup>

	$\eta_{ex}$ / %	Applied Voltage / V	Power efficiency / lm/W
CBP	13.5	6.8	23
1	13.6	7.6	20
2	11.5	7.3	18
3	11.7	7.2	18

どの発光素子も外部量子効率においては、比較化合物であるCBPと大きな差はない。特に化合物1においては、全く変わらぬ効率を示している。

駆動電圧が若干上昇する理由については後述するが電子親和力の単位に起因すると考えている。

### 3.3 赤色りん光発光素子

赤色りん光ドーパントとしてbipIr(acac)、ホストとして化合物1、3及びCBPを用いた結果をTable 3に示す。緑色と同様に比較のCBPとはほぼ同様の外部量子効率を示すことが分かった。

Table 3 The characteristics of the Red phosphorescence EL devices at 2.5mA/cm<sup>2</sup>

	$\eta_{\text{spk}}$ %	Applied Voltage / V	Power efficiency / lm/W
CBP	7.8	6.6	3.0
<u>1</u>	7.1	7.6	2.4
<u>3</u>	6.6	6.4	2.7

#### 4 考察

青色リン光素子では特に化合物1で、比較化合物であるCBPに対し2倍近い効中の発光素子を得ることに成功した。また緑色、赤色りん光素子においてもCBPと同様の効率を得ており幅広くリン光素子用ホスト材料として利用できるものと期待される。

次に青色りん光素子で高効率化を達成した理由について考えてみる。

まず、励起3重項エネルギーを見積もるためにFIr(pic)、CBP、化合物1～3のリン光スペクトルを測定した。

Fig. 3にCBP及びFIr(pic)のリン光スペクトルを示す(EtOH/MeOH=4/1溶液、77Kにて測定)。

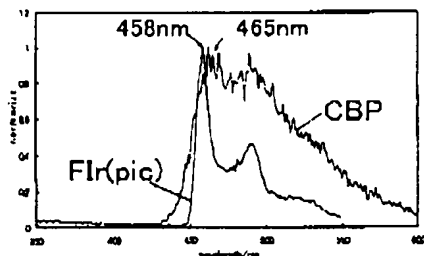


Fig.3 The phosphorescence spectra of FIr(pic) and CBP

最も短波長側の発光ピークを0-0遷移バンドとし、励起3重項エネルギーを算出した。Fig. 3から分かるようにCBPの0-0遷移バンドはFIr(pic)に比して若干長波長側に位置し、即ちエネルギーが小さい。

Fig. 4には化合物1とFIr(pic)のリン光スペクトルを示すが、化合物1の0-0遷移バンドはFIr(pic)に比して短波長側に位置しており、ドーパントよりもホストの方が高い励起3重項エネルギーを有することを示している。

また化合物2、3においても、0-0遷移バンドはそれぞれ413nm、417nmと化合物1とはほぼ同程度であり、化合物1～3の全てにおいてドーパントFIr(pic)よりも高い励起3重項エネルギーを有することを確認した。

この結果から、CBPの構造にメチル基を導入したことにより、励起3重項エネルギーが増大したと考えること

ができる。

それでは何故そのようなことが起こるのだろうか？

その理由を分子軌道計算結果から推測してみることにする。まずCBPの励起3重項状態における軌道を、分子

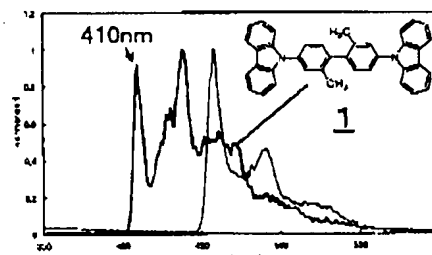


Fig.4 The phosphorescence spectra of FIr(pic) and compound1

軌道計算により推定した。ここで重要なのは励起3重項状態にて構造最適化したということである。Fig. 5にCBPの励起3重項状態における分子軌道計算結果を示すが、これから分かるように軌道は中心のビフェニル部分に集中している。更にビフェニル部分を形成する2つのベンゼン環平面的ななす角(2面角)に注目すると、ほぼ0度になっていることも示唆された。

すなわち、CBPにおいてはビフェニル部分の2面角が0度になる(平面化する)ことで安定化し、励起3重項エネルギーが小さくなっているものと推測される。

化合物1～3においてはメチル基の立体障害によって、中心骨格を形成する芳香族環同士が平面になることができず、大きい励起3重項エネルギーを保っているものと考えられ、その結果としてリン光スペクトル(0-0遷移バンド)が短波化したと考えると合理的に説明がつく。

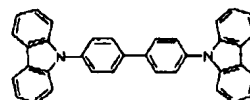


Fig.5 The molecular orbital in the triplet state of CBP

さて先のリン光スペクトルの結果からCBPの励起3重項エネルギーがドーパントに比して小さいということが確認されたが、このような場合ドーパントからホストへの相応しくない逆エネルギー移動過程が危惧される。その概全図をFig. 6に示す。つまり逆エネルギー移動過程が存在する場合、キャリアの再結合により生成した励起子を発光ドーパント上に閉じこめることができず、EL発光効率が低下すると推測される。もちろんFig. 6右図のような

エネルギー状態となっていれば、その様な問題は生じない。

そこで、逆エネルギー移動の有無を確認するために、ドープの光励起における過渡発光減衰特性を測定した。化合物 1 と CBP にそれぞれ FIr(pic) をドープした膜と比較した。

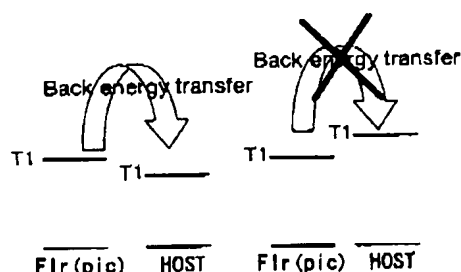


Fig.6 Illustration of back energy transfer

Fig. 7 に過渡発光減衰曲線を示す。

ドープの励起状態において逆エネルギー移動などの他の相互作用が全くない場合、過渡発光減衰曲線は指数関数的 (single exponential) に減衰する事が知られている。逆に相互作用が有る場合にはsingle exponentialに減衰しない。

縦軸に対数をとったグラフ (Fig. 7) ではCBPの減衰曲線は直線にならず、一方で化合物 1 のそれは直線となった。直線にならないCBPでは、明らかにFIr(pic)の励起状態で何らかの相互作用があり、FIr(pic)とCBPの励起三重項エネルギーの関係からも逆エネルギー移動が起きていると考えるのが妥当である。

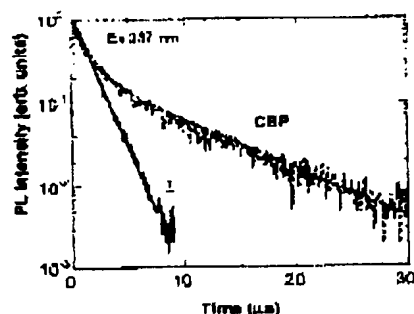


Fig.7 Transient photoluminescence decays for 1 and CBP

これに対し直線となった化合物 1 の系では、励起状態において全く相互作用がなく、励起子がFIr(pic)に効果的に閉じこめられていることを意味する。

即ち、そのために化合物 1 を発光ホストに用いたりん光EL素子では大きく発光効率が向上したものと結論づけられる。<sup>7)</sup>

最後に、化合物 1 ~ 3 を用いた素子の駆動電圧がCBPのそれよりも上昇してしまったことについて考察を加える。化合物 1 ~ 3 およびCBPのエネルギーダイアグラムをFig. 8 に示す。

化合物 1 ~ 3 においてCBPに比して電子親和力の値 ( $E_a$ ) が小さく、電子の往入性が劣ると考えられる。これが青、緑、赤りん光素子の高駆動電圧化の原因と推測しているが、これについては分子構造の更なる最適化により改善できる課題であると考えている。

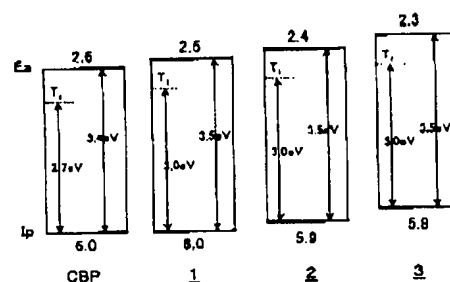


Fig.8 Energy diagrams of 1, 2, 3 and CBP

## 5 まとめ

カルbazol誘導体を発光層のホスト材料として用いた青色りん光発光素子において、通常知られている効率の2倍近い値が得られた。この要因は今回開発された発光ホストの励起三重項エネルギーにあると考えている。またこのことは過渡発光減衰特性を用いた解析結果からも支持された。

## ●謝辞

本開発にあたり多大なご協力を賜りましたNHK放送技術研究所の時任静士様、都築俊備様には深く感謝するとともに御礼申し上げます。

## ●参考文献

- 1) M.A.Baldo, S.Lamansky, P.E.Burrows, M.E.Thompson and S.R.Forrest, Appl. Phys. Lett., 75, 4 (1999).
- 2) 竹井哲夫, "有機EL材料とディスプレイ" シーエムシー, P.34
- 3) M.Ikai, S.Tokito, Y.Sakamoto, T.Suzuki and Y.Taga, Appl. Phys. Lett., 79, 156 (2001).
- 4) C.Adachi, M.A.Baldo, M.E.Thompson and S.R.Forrest, J. Appl. Phys., 90, 5048 (2001).
- 5) Y.-J.Su, H.-L.Huang, C.-L.Li, C.-H.Chien, Y.-T.Tao, P.-T.Chou, S.Datta and K.-S.Liu, Adv. Mater., 15, 884 (2003).
- 6) C.Adachi, R.C.Kwong, P.Durovich, V.Adamovich, M.A.Baldo, M.E.Thompson and S.R.Forrest, Appl. Phys. Lett., 79, 2082 (2001).
- 7) S.Tokito, T.Iijima, Y.Suzuri, I.Kita, T.Tsuzuki, F.Sato, Appl. Phys. Lett., 83, 569 (2003).